



TITLE:

Structures of Vinylidene Chloride-Vinyl Chloride Copolymers(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okuda, Kensuke

CITATION:

Okuda, Kensuke. Structures of Vinylidene Chloride-Vinyl Chloride Copolymers. 京都大学, 1964, 理学博士

ISSUE DATE:

1964-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211266>

RIGHT:

【 51 】

氏 名	奥 田 謙 介 おく だ けん すけ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 57 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文題目	Structures of Vinylidene Chloride-Vinyl Chloride Copolymers (塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 憲 三 教 授 内 田 洋 一 教 授 高 橋 勲

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、塩化ビニリデン (VDC) と塩化ビニル (VC) の共重合体の組成と結晶構造との関係を種々の物理的方法で調べたものである。用いた試料は懸濁重合法によって作られたもので、その交換率は 5 % 以下のものである。

まず、ポリ塩化ビニリデンおよびそれと同形の共重合体の結晶構造を知るため X 線ディフракトメーターを用いて粉末図形をとり、併せて一軸配向性試料の繊維写真と傾斜写真を撮影した。その結果として求められた結晶構造は $a=6.73\text{\AA}$, $b=4.68\text{\AA}$ (繊維軸), $c=12.54\text{\AA}$, $\beta=123^\circ 35'$ の単斜晶系で空間群は $C_2^2-P_{21}$ であった。また、VDC のモル分率が 0.560 よりも大きい VDC—VC 共重合体の結晶領域はポリ塩化ビニリデンの結晶と同形であること、このモル分率が 0.145 以下のものはポリ塩化ビニルの結晶と同形であること、およびそれらの中間の組成のものは非晶質であることがわかった。

VDC のモル分率が 1—0.560 の範囲内の各粉末試料について X 線的に推定した結晶化度は 43—20% でモル分率の低いものほど低い値であった。また、これらの試料について (020) 回折線の幅から Scherrer の式を用いて測定した繊維軸方向の結晶領域の平均の大きさは 40—50 \AA で、モル分率による著しい変化は認められなかった。他方、X 線小角散乱法で測定された繊維軸方向の長周期は 76—142 \AA で VDC モル分率の低下とともに増大する傾向を示した。

これらの共重合体をモノクロロベンゼンに溶解し析出させた結晶は薄片状の集団で、これを電子回折法で調べたところ、外形は単結晶状であるが、図形は常に双晶構造に対応するものであった。また、この溶液を徐々にこして作った薄膜の X 線写真は軸を膜面に垂直に向けた繊維図形であった。この写真と X 線小角散乱写真とから繊維軸方向の結晶領域の平均の大きさとその方向の長周期を求めた結果はそれぞれ約 50 \AA と 75 \AA で VDC のモル分率による変化はほとんど認められなかった。この結果から分子軸はほぼ膜面に垂直で分子は膜内で鋭く折りたたまれているものと考えられる。

また、これら共重合体の融点を測定したところ共重合による融点降下を表わす Flory の式から予期され

る降下よりはるかに小であった。

最後に著者はこれらの実験的観測について種々の検討を加えている。すなわち、一軸配向試料の繊維軸方向の結晶領域の大きさの平均値が VDC のモル分率(1-0.560)にかかわらずほぼ一定(40-50Å)であることは結晶領域内で VDC 単位の大部分が約20個以上連鎖となって存在すると考えられるとした。すなわち、VDC-VC 共重合体はブロック型共重合体で、その結晶領域はほとんど VDC のみからできており、非晶領域は主として VC からできていると結論した。この結論は融点降下の小さいことと、高分解能核磁気共鳴吸収の観測からは VC 単位の大部分は連鎖として存在するという結果によって支持される。このほかに著者は小角散乱の長周期を表わす回折斑点の強度についても言及し、これが散乱体の密度分布、結晶領域相互の間隔の分布、電子密度分布等に関連するものとして吟味し、上記の模型が妥当なものであることを強調している。

参考論文 5 編はいずれも主論文の基礎資料となったもので、ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニリデンの結晶構造に関する X 線的研究を主としたものである。

論文審査の結果の要旨

共重合体の結晶構造と物性とはその組成に主として支配されるものであることはよく知られているが、この問題は系統的にはほとんど研究されていない。主論文はこれを塩化ビニリデン (VDC) と塩化ビニル (VC) の共重合体について研究することを目的としたものであり、方法としては X 線回折法を主としている。

用いた試料は懸濁重合法によって作られたもので、変換率は 5% 以下のものである。まず、X 線的にポリ塩化ビニリデンの結晶構造を定めた。それは $a=6.73\text{\AA}$, $b=4.68\text{\AA}$ (繊維軸), $c=12.54\text{\AA}$, $\beta=123^\circ 35'$ の単斜晶系で空間群は $C_2^2-P_{21}$ であった。また、VDC のモル分率が 0.560 よりも大きい VDC-VC 共重合体の結晶領域はポリ塩化ビニリデンの結晶と同形であること、このモル分率 0.145 以下のものはポリ塩化ビニルの結晶と同形であること、およびそれらの中間の組成のものは非晶質であることを見いだしている。

これら共重合体の結晶化度を X 線的に推定した結果、VDC のモル分率が 1~0.560 の範囲内のものについては 43~20% でモル分率が低いほど低く、VC 成分が多いほど結晶化が困難であることを示している。また、これらの試料について繊維軸に垂直な原子面による回折線の幅から Scherrer の式によって測定した繊維軸方向の結晶領域の平均の大きさは 40~50Å で、組成による著しい変化は認められなかった。また、これらの試料について X 線小角散乱法で測定した繊維軸方向の長周期は 76-142 Å で VDC 成分の少ないものほど大きくなる傾向を示した。

他方、溶液から析出させた結晶を検べるためモノクロロベンゼン溶液をつくり、それから析出させた結晶の電子回折写真をとった。この析出物は薄片状のものの集団で外形は単結晶状であったが、回折図形は常に双晶構造によるものであった。この溶液を徐々にこして作った薄膜の X 線写真は軸を膜面に垂直に向けた繊維図形であった。この写真と X 線小角散乱写真とから求めた軸方向の結晶領域の平均の大きさとその方向の長周期はそれぞれ約 50Å と 75Å で、VDC のモル分率による変化はほとんど認められなかった。これらの結果から分子軸は膜面にはほぼ垂直で分子は膜内で鋭く折りたたまれた状態にあるものと推定して

いる。

著者はこれら共重合体の融点を測定し、これを共重合による融点降下を表わす Flory の式から予期される降下と比較したところ前者ははるかに小であった。

最後に著者はこれらの実験的観測について種々の検討を加えている。すなわち、一軸配向試料の繊維軸方向の結晶領域の大きさの平均値が VDC のモル分率 ($1-0.560$) の値に関係なくほぼ一定 ($40-50\text{\AA}$) であることは、結晶領域内で VDC 単位の大部分が約20個以上の連鎖となって存在すると推定した。

すなわち、VDC—VC 共重合体はブロック型共重合体で、その結晶領域はほとんど VDC のみからできており、非晶領域は主として VC からできているものと結論している。この結論は融点降下の小さいことと、高分解能核磁気共鳴吸収の観測からは VC 単位の大部分は連鎖として存在するという結果によって支持されている。この他に著者は小角散乱の長周期を表わす回折斑点の強度についても言及し、それが散乱体の密度分布、結晶領域相互の間隔の分布、電子密度分布等に関連するものとして吟味を加え、上記の構造模型が妥当なものであることを強調している。

参考論文 5 編はいずれも主論文の基礎資料となったもので、ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニルデンの結晶構造を X 線的に検べた報告である。

以上のように、著者の研究は主論文、参考論文ともに共重合体に関する系統的研究で類例がほとんどなく、その分野の進歩に大きい貢献をしたものといえる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。